

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年10月16日
Date of Application:

出願番号 特願2003-356620
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-356620]

RECD 04 JAN 2005
WIPO PCT

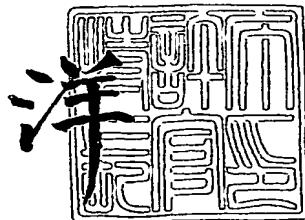
出願人 日本水産株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 月



出証番号 出証特2004-3115116

【書類名】 特許願
【整理番号】 NI-15-07
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
【住所又は居所】 東京都八王子市北野町559-6 日本水産株式会社中央研究所
内
【氏名】 森 隆史
【発明者】
【住所又は居所】 東京都八王子市北野町559-6 日本水産株式会社中央研究所
内
【氏名】 郡山 剛
【特許出願人】
【識別番号】 000004189
【氏名又は名称】 日本水産株式会社
【代表者】 垣添 直也
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 062662
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

タンパク質原料および必要に応じて副原料を高温・高圧処理して得られる食品素材の製造において、アスコルビン酸類縁体を添加することにより硫化水素臭を抑制する方法。

【請求項2】

アスコルビン酸類縁体が、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、またはデヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩である請求項1の硫化水素臭を抑制する方法。

【請求項3】

高温・高圧処理がエクストルーダーによる処理である請求項1または2の硫化水素臭を抑制する方法。

【請求項4】

高温・高圧処理して得られる食品素材が纖維状組織化物である請求項1、2または3の硫化水素臭を抑制する方法。

【請求項5】

タンパク質原料が魚介類タンパク質である請求項1ないし4いずれかの硫化水素臭を抑制する方法。

【請求項6】

タンパク質原料に副原料と共にアスコルビン酸類縁体を添加し、エクストルーダーにより高温・高圧処理する纖維状に組織化された食品素材の製造方法。

【請求項7】

アスコルビン酸類縁体がアスコルビン酸、イソアスコルビン酸、またはデヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩である請求項6の纖維状に組織化された食品素材の製造方法。

【請求項8】

高温・高圧処理後、さらに凍結処理および加熱処理を行う請求項6または7の纖維状に組織化された食品素材の製造方法。

【請求項9】

タンパク質原料が魚介類タンパク質である請求項6、7または8の纖維状に組織化された食品素材の製造方法。

【請求項10】

タンパク質原料および必要に応じて副原料を高温・高圧処理して得られる食品素材であって、アスコルビン酸類縁体がタンパク質原料に対してアスコルビン酸として0.01~3.0%添加され、硫化水素臭が抑制された食品素材。

【請求項11】

タンパク質原料および必要に応じて副原料を高温・高圧処理して得られる食品素材であって、アスコルビン酸類縁体がタンパク質原料に対してアスコルビン酸として0.05~1.0%添加され、硫化水素臭が抑制された食品素材。

【請求項12】

アスコルビン酸類縁体が、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、または、デヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩である請求項10または11の硫化水素臭が抑制された食品素材。

【請求項13】

高温・高圧処理がエクストルーダーによる処理である請求項10、11または12の硫化水素臭が抑制された食品素材。

【請求項14】

高温・高圧処理して得られる食品素材が纖維状に組織化された食品素材である請求項10ないし13いずれかの硫化水素臭が抑制された食品素材。

【請求項15】

タンパク質原料が魚介類タンパク質である請求項10ないし14いずれかの硫化水素臭が抑制された食品素材。

【書類名】明細書

【発明の名称】硫化水素臭が抑制されたタンパク質食品素材および硫化水素臭の抑制方法

【技術分野】**【0001】**

本発明は、タンパク質原料を高温・高圧処理により製造する食品素材に関する。詳細には、タンパク質原料を高温・高圧処理を行なう際に発生する硫化水素臭を抑制する方法および硫化水素臭が抑制された食品素材に関する。特に、エクストルーダーにより高温・高圧処理して纖維状に組織化された食品素材を製造する際に発生する硫化水素臭を抑制する方法に関する。

本発明において高温・高圧処理とは110℃以上、1気圧以上の処理であって、タンパク質原料を加熱処理した場合に、硫化水素臭を発生させる処理を意味する。

【背景技術】**【0002】**

ケーシングソーセージや缶詰等の高温加熱処理が行なうことで得られる食品では、一般に原料であるタンパク質の熱分解により不快臭を伴う硫化水素が発生するため、品質が損なわれることがある。

魚介肉を二軸エクストルーダーにて高温、高圧処理をして得られる纖維状に組織化された食品素材は、カニやホタテ様の食感を有し広く利用されている（特許文献1）。このようなエクストルーダー処理により得られた食品素材ではケーシングソーセージ等よりも更に高い温度（150℃以上）で処理されるため、硫化水素の発生量も格段に多く、非常に強い不快臭がする。

高温、高圧処理により得られた食品素材における硫化水素臭を防ぐために、ケーシングソーセージの製造では練り肉に亜硫酸ナトリウム等を加える方法（非特許文献1）や、エクストルーダーによる食品素材の製造では、製造後の食品素材を二次的に凍結し、酸化剤あるいは還元剤溶液中で加熱処理する方法（特許文献2）等が工夫されているが、硫化水素の発生抑制効果は完全ではなく悪臭も完全に抑制することはできない。また、二次的な処理を行う方法では、凍結やボイルの二次工程の設備が必要であり、製造時間も長くなる。

- これらのことからより効果のある硫化水素臭抑制方法を開発することはエクストルーダー処理にて食品素材を製造するうえでの大きな課題であった。

【特許文献1】特許公報2628220号

【特許文献2】特許公報2941416号

【非特許文献1】山沢正勝・村瀬誠・志賀一三：日水誌，No.47（2），223-228（1981）。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

本発明は、タンパク質原料をエクストルーダー等により高温・高圧処理して食品素材を製造する際に発生する硫化水素臭を抑制することを課題とする。

【課題を解決するための手段】**【0004】**

本発明は、タンパク質原料および必要に応じて副原料を高温・高圧処理して得られる食品素材の製造において、アスコルビン酸類縁体、好ましくは、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、またはデヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩を添加することにより硫化水素臭を抑制する方法を要旨とする。高温・高圧処理がエクストルーダーによる処理である食品素材の製造に適しており、特に纖維状に組織化された食品素材に適している。また、タンパク質原料は魚介肉タンパク質が好ましい。

本発明は、タンパク質原料に副原料と共にアスコルビン酸類縁体、好ましくは、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、またはデヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩を添加し、エクストルーダーにより高温・高圧処理する纖維状に組織化された食品素材の製造

方法を要旨とする。

また、本発明は、タンパク質原料に副原料と共にアスコルビン酸類縁体、好ましくは、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、または、デヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩を添加し、エクストルーダーにより高温・高圧処理し、さらに凍結処理および加熱処理を行う纖維状に組織化された食品素材の製造方法も要旨とする。

【0005】

本発明は、タンパク質原料および必要に応じて副原料を高温・高圧処理して得られる食品素材であって、アスコルビン酸類縁体、好ましくは、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、またはデヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩がタンパク質原料に対してアスコルビン酸として0.01～3.0%、好ましくは0.05～1.0%、添加され、硫化水素臭が抑制された食品素材を要旨とする。高温・高圧処理がエクストルーダーによる処理である食品素材の製造に適しており、纖維状に組織化された食品素材に適している。また、タンパク質原料は魚介肉タンパク質が好ましい。

【発明の効果】

【0006】

タンパク質原料を高温・高圧処理する際に発生する硫化水素臭を抑制することができる。加熱する原料にアスコルビン酸類縁体、好ましくは、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、またはデヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩を添加するだけで高温・高圧処理により発生する硫化水素臭を抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明ではタンパク質原料としては、魚肉や蓄肉等のタンパク質であれば何にでも適用できるが、魚介類すり身または落し身を原料とする製品に特に適している。魚種は何でも良いが、サバ、イワシ、エソ、タラ、スケソウタラ等各種魚体から頭、内臓、骨等不可食部分を除去し、魚肉採取器により採肉された落し身状のもの、または水晒ししてすり身状にしたものを用いることができる。また、カニ、エビ等の甲殻類の肉、その他の各種貝肉、軟体動物肉も用いられる。これらは一種のみでもよく、また数種組み合わせてもよい。

【0008】

本発明では、タンパク質原料のみを原料としてもよいが、必要に応じて各種副原料を添加することができる。副原料としては例えば小麦粉、大豆粉、馬鈴薯澱粉をあげることができる。通常タンパク質の食品素材を製造する際に使用されている各種副原料を使用できる。その種類、配合比等は任意でありこれらの選択により種々バラエティーに富んだ食品を得ることができる。このほか、調味料、着色剤等の添加物を加えることもできる。

【0009】

本発明において高温・高圧処理とは110℃以上、1気圧以上の処理であって、タンパク質原料を加熱処理した場合に、硫化水素臭を発生させる処理を意味する。殺菌、調理のために行われる、ケーシング詰め食品、レトルトパウチ、缶詰などのレトルト処理やエクストルーダーを用いた処理などが例示される。

本発明は、タンパク質原料を必要に応じて加える副原料とともに高温・高圧処理を行なうものであり、その高温・高圧処理は通常のエクストルーダーを用いることができる。原料の水分含量が多いため二軸型エクストルーダーが好ましい。周知のようにエクストルーダーでは移送、圧縮、混合、混練、せん断、加熱、殺菌、膨化、成形などの温度処理もししくは機械処理を短時間に行なう能力を有しており、各種食品の製造に役立っている。エクストルーダーの構成は、フィーダー、バレル、スクリュー、ダイ、ヒーターの5つからなり、必要に応じてそのダイと一体にまたはダイの先端に着脱自在に扁平状、円形状、二重円筒状などの誘導ノズルが設けられる。

【0010】

エクストルーダーの処理条件は適宜定められるが、タンパク質原料と必要に応じて加える副原料添加物との混合物の供給速度は毎分50～3000g、スクリュー回転数は毎分100～200回転、バレル温度は50～250℃が好ましい。また、誘導ノズルを設けるときは軸先端部で

溶融タンパク質温度が110~200℃の加熱溶融状態となし、次いで誘導ノズルの前半部で温度を上昇させるかまたはそのままにして、更に誘導ノズルの後半部で冷却し、品温を100℃以下にするのが好ましい。

【0011】

このようにして得られる食品素材からは硫化水素が発生し、特別な処理を行なわない限りその臭いによって品質が著しく損なわれる。本発明では、加熱前のタンパク質原料に対し副原料を添加する際に、同時にアスコルビン酸類縁体、好ましくは、アスコルビン酸、デヒドロアスコルビン酸ナトリウム、イソアスコルビン酸、イソアスコルビン酸ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸を魚介類肉に対し0.01~3.0%、好ましくは0.05~1.0%添加することにより、当該食品素材から発生する硫化水素を抑制することができる。アスコルビン酸類縁体とはアスコルビン酸ステアリン酸エステル、アスコルビン酸パルミチン酸エステルのようなアスコルビン酸の各種エステル、または、アスコルビン酸の各種エステルの塩等、分解等されてアスコルビン酸と同様に作用する物質をいう。また、デヒドロアスコルビン酸のように酸化型のアスコルビン酸も有効である。

【0012】

また、本発明の食品素材は製造後放置しておくことにより、さらに硫化水素量が徐々に減少する。加熱後においても、組織中のアスコルビン酸等が硫化水素と反応を続けていると理解される。練り肉中の加熱により、アスコルビン酸は酸化型アスコルビン酸になり、その酸化型アスコルビン酸が発生した硫化水素と反応し、不溶性の物質に変化し、硫化水素臭が抑制される。

アスコルビン酸やその類縁化合物の添加により、食品素材を製造する際の条件はなんら影響を受けることはなく、無添加の場合と同様に良好な食品素材を得ることができる。また、その後ボイルや冷凍、解凍を行なった場合でも本発明の効果は変わらずに得られる。

【0013】

以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【0014】

試験例：レトルト処理のモデル系（高温・高圧系）における加熱魚肉の硫化水素発生量

【方法】

エソすり身100gと馬鈴薯澱粉1g、卵白1.2gとを混練し、円筒状の圧力容器（容量10cc）に10g詰め、密封した後オイルバスにて加熱した。100~180℃にて10分間加熱した後に圧力容器のまま18℃の水道水にて20分間冷却し、冷却が完了したものを取りだし、高温処理した食品素材のモデル試料とした。硫化水素量は、食品素材モデル試料10gを100cc容量のバイアルビン中に密封し25℃、30分間保持した後、ヘッドスペースの硫化水素量をガス検知管（株式会社ガステック）を用いて測定した。硫化水素の測定（25℃、30分間保持）は圧力容器中の加熱終了30分後に開始した。

【結果】

結果を図1に示した。100℃にて加熱したものは、約25ppmの硫化水素の発生量であったが、160℃で加熱したものは400~450ppmの硫化水素の発生量であった。実際にエクストローダーを用いた場合の硫化水素の発生量は350~400ppmであることから、160℃の加熱条件が繊維状に組織化された食品素材の製造条件に最も近い硫化水素量であった。

【実施例2】

【0015】

《魚肉タンパク質へのアスコルビン酸添加による脱臭の効果》

【方法】

エソすり身を用い、実施例1と同様の方法にて高温・高圧処理物モデル試料を調製した。その時の加熱条件は160℃で10分間とした。練り肉に何も添加していないもの（無添加）と、練り肉にアスコルビン酸を1%添加したものについて、硫化水素量の定量を行なった。硫化水素量の測定は実施例1と同様の方法にて加熱終了30分後、2時間後、3時間後、20時間後に開始した。

【結果】

結果を図2に示した。練り肉に何も添加していないものは、20時間の冷蔵保持後も約50ppmの硫化水素残存量を示した。アスコルビン酸を添加することにより、加熱後30分の時点での無添加よりも硫化水素残存量が少なく、更に20時間後では約0.5ppmの硫化水素残存量であった。

本結果より練り肉にアスコルビン酸を添加することにより、硫化水素の生成抑制および脱臭の効果が得られることが示された。

【実施例3】

【0016】

《大豆タンパク質を原料とした場合の硫化水素発生量とアスコルビン酸ナトリウムによる脱臭効果》

【方法】

実施例1と同様の方法にて高温・高圧処理物モデル試料を調製した。原料には大豆タンパク質を用い、水分量が70%になる用ように調整したあと、加熱を行なった。大豆タンパク質にアスコルビン酸を添加していないものと1%アスコルビン酸ナトリウムを添加したものについて硫化水素量を比較した。硫化水素量の測定は加熱終了30分後、2時間後、3時間後、20時間後に開始した。

【結果】

結果を図3に示した。大豆タンパク質に何も添加していないものは、20時間の冷蔵保持後も約50ppmの硫化水素残存量を示した。アスコルビン酸を添加することにより、加熱後30分の時点で無添加よりも硫化水素残存量が少なく、更に3時間後で約0.4ppmの硫化水素残存量であった。

本結果より大豆タンパク質にアスコルビン酸を添加することにより、硫化水素の生成抑制および脱臭の効果が得られることが示された。

【実施例4】

【0017】

《二次的な脱臭処理（特許公報2941416号の方法）との比較》

【方法】

エソ入り身を用い、実施例1と同様の方法にて高温・高圧処理物モデル試料を調製した。練り肉に何も添加していない高温・高圧処理物については-25℃にて冷凍した後、10倍量の湯中にて1時間ボイルを行なった。ボイル後、冷却した後に硫化水素の定量を行なった。練り肉にアスコルビン酸を添加したものについては、冷蔵保持20時間後に試験例1と同様の方法にて硫化水素量を測定した。

【結果】

二次処理とアスコルビン酸添加による硫化水素残存量の比較の結果を表1に示した。冷凍、解凍、ボイルといった二次処理を行なったものはその処理後も約20ppm硫化水素の残存量がみとめられたが、アスコルビン酸を添加したものは20時間の冷蔵保持の間に約0.2ppmの硫化水素残存量を示した。このことから、ボイル等の二次処理を行なうよりも、アスコルビン酸添加を行なったほうが脱臭の効果が大きいことが明らかになった。

本結果より二次的な処理で脱臭を行なうよりも、本発明による効果が大きいことが示された。

【0018】

【表1】

試験区	ヘッドスペース硫化水素 (ppm)
冷凍・解凍・ボイル	18.7±2.3
アスコルビン酸1%添加 (20時間放置)	0.5±0.1

【実施例5】

【0019】

《アスコルビン酸類縁化合物による脱臭効果》

【方法】

エソすり身を用い、実施例1と同様の方法にて高温・高圧処理物モデル試料を調製した。この時、練り肉に何も添加していない試料、副原料としてアスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、イソアスコルビン酸、イソアスコルビン酸ナトリウムをそれぞれ練り肉に対し1%の割合で添加した試料について調製した。高温・高圧処理物については冷蔵保持し、それぞれ20時間後までの硫化水素量試験例1と同様の方法にて測定した。

【結果】

図4に試験における各試料の硫化水素量の変化を示した。アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、イソアスコルビン酸、イソアスコルビン酸ナトリウムとともに20時間の冷蔵放置後には0.2~0.5ppmの硫化水素残存量であり、同様の脱臭効果があることが示された。

本結果により、アスコルビン酸類縁化合物に、アスコルビン酸と同様の脱臭効果があることが示された。

【実施例6】

【0020】

《アスコルビン酸濃度とその脱臭効果》

【方法】

エソすり身を用い、実施例1と同様の方法にて高温・高圧処理物モデル試料を調製した。この時、練り肉にアスコルビン酸ナトリウムを0~1.0%添加した。高温・高圧処理物については、冷蔵保持しそれぞれ20時間後までの硫化水素量を実施例1と同様の方法にて測定した。

【結果】

図5に試験における各試料の硫化水素量の変化を示した。その結果、アスコルビン酸ナトリウム濃度に依存して、20時間後まで残存する硫化水素量は減っていった。また、0.5%の添加であっても、20時間後の硫化水素残存量は約4ppmであることが明らかになった。

【実施例7】

【0021】

《エクストルーダーで調製した高温・高圧処理物のアスコルビン酸添加による脱臭の効果》

【方法】

エソすり身100kgと馬鈴薯澱粉1kg、卵白1.2kgとを直径13mmの円筒状の冷却ダイを有する二軸エクストルーダー（株式会社スエヒロEPM）を用いて高温、高圧処理した。この時、練り肉の供給速度は800g/分、スクリュー回転数は165rpm、バレル温度は200℃に維持した。練り肉に何も添加していないものと、練り肉にアスコルビン酸ナトリウムを0~0.5%添加したものについて、硫化水素量の定量を行なった。硫化水素量は、試験例1と同様の方法にて調製4時間後および20時間後に測定を行った。

【結果】

結果を図6に示した。練り肉に何も添加していないものは、20時間の冷蔵保持後も約50ppmの硫化水素残存量を示した。しかし、0.5%アスコルビン酸ナトリウムを添加することで20時間後には約3ppmの硫化水素残存量であった。また、0.1%の添加を行なった場合でも、加熱後20時間で約11ppmの硫化水素残存量であった。

本結果より練り肉にアスコルビン酸を添加することにより、エクストルーダーによる高温・高圧処理物においても硫化水素の生成抑制および脱臭の効果が得られることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明により、タンパク質原料を高温・高圧処理する食品素材の製造において簡単な方法で硫化水素臭を抑制することができる。また硫化水素臭が抑制されたタンパク質原料を高温・高圧処理した食品素材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】加熱温度と硫化水素発生量の関係を示した図面である。

【図2】魚肉タンパク質へのアスコルビン酸添加による硫化水素残存量の変化を示した図面である。

【図3】大豆タンパク質へのアスコルビン酸ナトリウム添加による硫化水素残存量の変化を示した図面である。

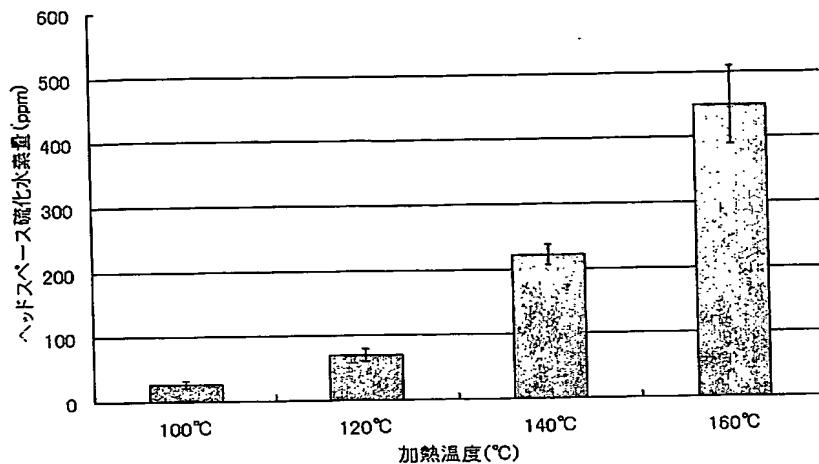
【図4】アスコルビン酸類縁化合物添加の硫化水素残存量に及ぼす影響を示した図面である。

【図5】アスコルビン酸ナトリウム添加量と硫化水素残存量の関係を示した図面である。（図中AsANaはアスコルビン酸ナトリウムを意味する。）

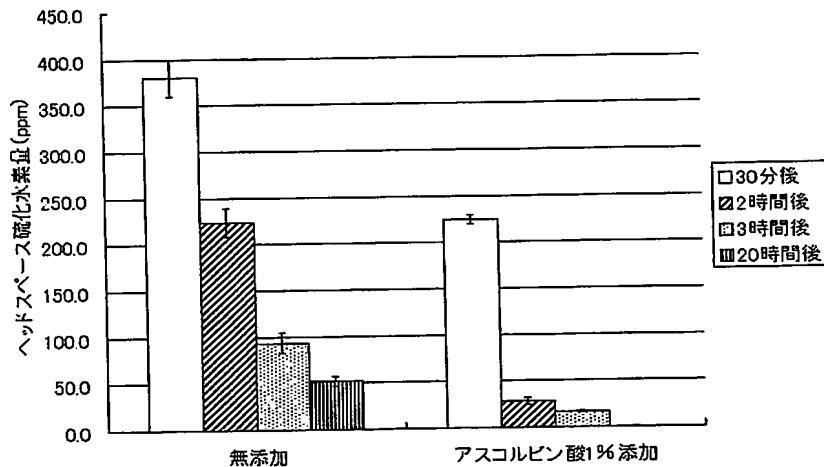
【図6】エクストルーダーにより調製した高温・高圧処理物における硫化水素残存量に対するアスコルビン酸ナトリウム添加の効果を示した図面である。

【書類名】 図面

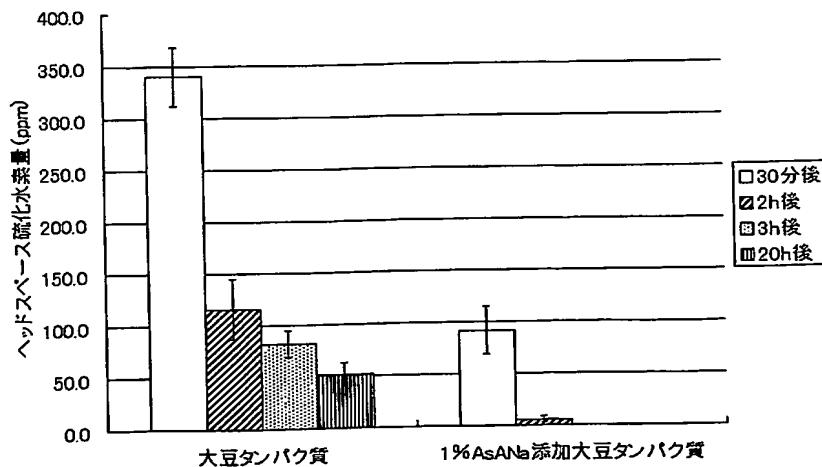
【図 1】



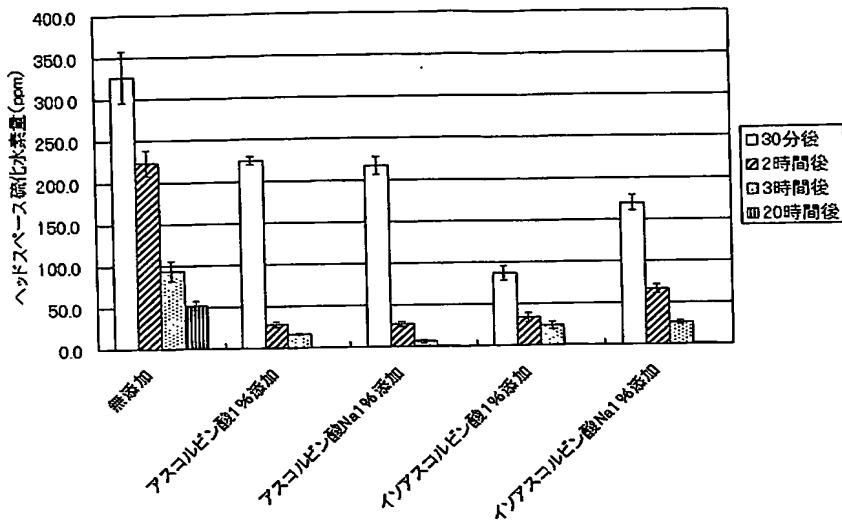
【図 2】



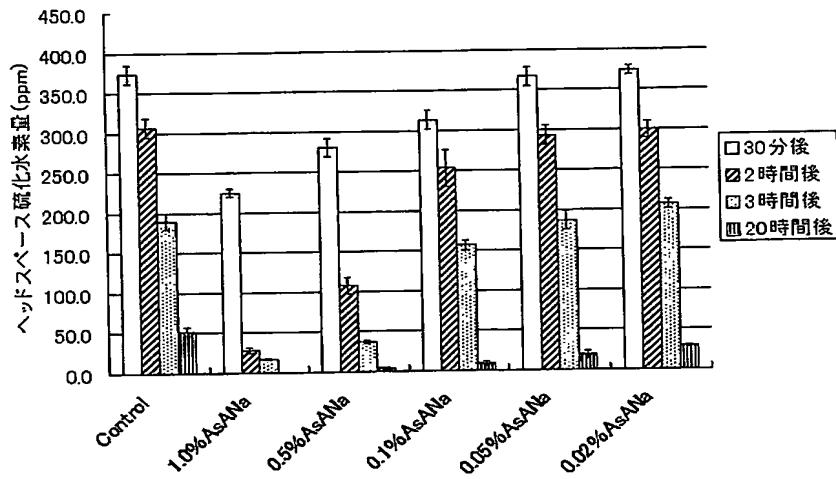
【図 3】



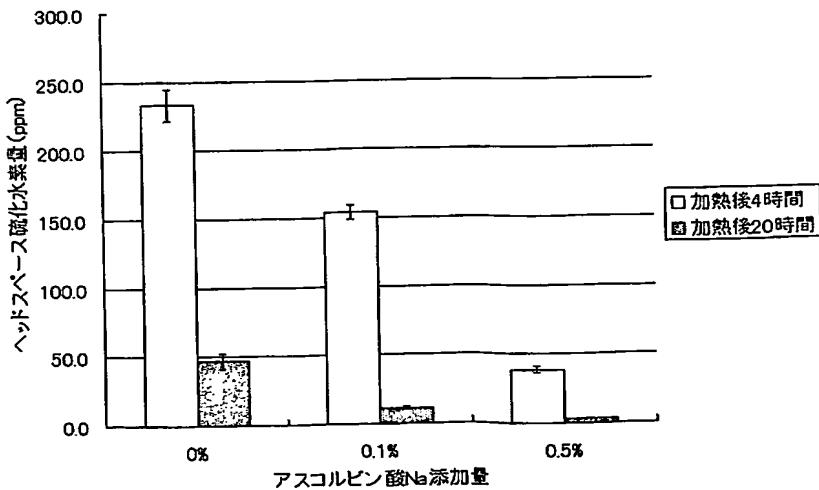
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

タンパク質原料を高温・高圧処理する際に発生する硫化水素臭を抑制する方法を提供する。特に、エクストルーダーにより高温・高圧処理して纖維状に組織化された食品素材を製造する際に発生する硫化水素臭を抑制する方法を提供する。また、硫化水素臭が抑制されたタンパク質原料を高温・高圧処理した食品素材を提供する。

【解決手段】

タンパク質原料を高温・高圧処理して得られる食品素材の製造において、アスコルビン酸類縁体、好ましくは、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、またはデヒドロアスコルビン酸、またはこれらの塩を添加することにより硫化水素臭を抑制する。高温・高圧処理がエクストルーダーによる処理である食品素材の製造に適しており、纖維状に組織化された食品素材に適している。また、タンパク質原料は魚介類原料が好ましい。

【選択図】 図6

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-356620
受付番号	50301720752
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成15年10月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年10月16日
-------	-------------

特願 2003-356620

出願人履歴情報

識別番号

[000004189]

1. 変更年月日

1990年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

氏 名

日本水産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.